日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００３年　６月　４日

出願番号
Application Number: 特願２００３－１５８８０９

[ST. 10/C]: ［ＪＰ２００３－１５８８０９］

出願人
Applicant(s): 株式会社日本触媒

２００３年１１月２１日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office 今井康夫

出証番号　出証特２００３－３０９６４６９

【書類名】　特許願
【整理番号】　K0009350
【提出日】　平成15年 6月 4日
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　C08G 63/00
【発明の名称】　α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体および該縮合体の製造方法
【請求項の数】　5
【発明者】
【住所又は居所】　茨城県つくば市観音台１－２５－１２　株式会社日本触媒内
【氏名】　常木　英昭
【発明者】
【住所又は居所】　大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内
【氏名】　吉田　裕
【特許出願人】
【識別番号】　000004628
【住所又は居所】　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
【氏名又は名称】　株式会社日本触媒
【代表者】　柳田　浩
【手数料の表示】
【予納台帳番号】　008291
【納付金額】　21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】　明細書　1
【物件名】　図面　1
【物件名】　要約書　1
【プルーフの要否】　要

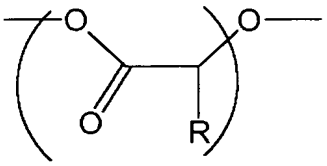
【書類名】　明細書

【発明の名称】　α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体および該縮合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】一般式（１）

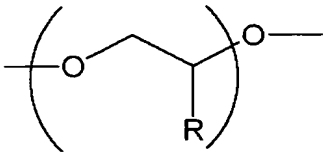
【化１】



・・・（１）

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合部分と、一般式（２）

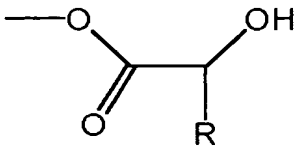
【化２】



・・・（２）

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表される１，２－アルカンジオール鎖を含むα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体であって、両末端が一般式（３）

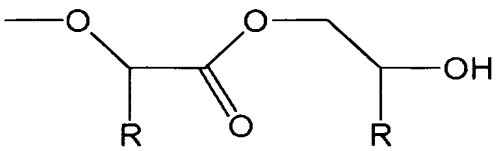
【化３】



・・・（３）

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）または一般式（４）

【化４】

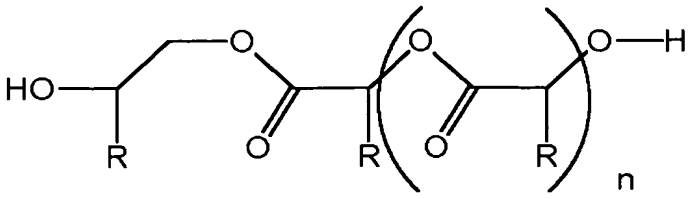


・・・（４）

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体。

【請求項２】一般式（５）

【化５】

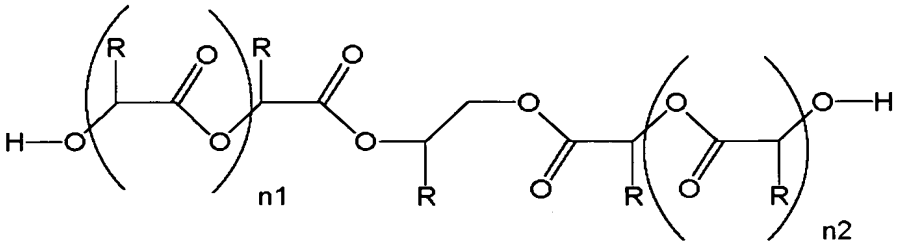


・・・(5)

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。ｎは１～２００の範囲である。）で表される請求項１記載のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体。

【請求項３】一般式（６）

【化６】

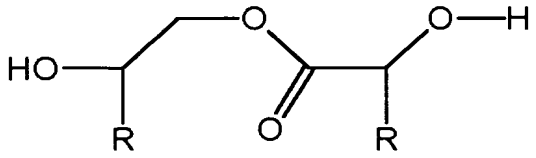


・・・(6)

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。ｎ１、ｎ２はいずれも１以上であり、ｎ１＋ｎ２は２～２００の範囲である。）で表される請求項１記載のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体。

【請求項４】一般式（７）

【化７】

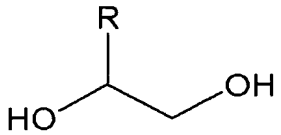


・・・(7)

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させることを特徴とする請求項１～３記載のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の製造方法。

【請求項５】一般式（８）

【化８】



・・・(８)

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表される１，２－アルカンジオールを触媒存在下、分子状酸素で酸化し、α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを製造する工程（ａ）、得られた反応液から生成した水や未反応１，２－アルカンジオールを分離回収する工程（ｂ）、得られたα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させる工程（ｃ）を含むことを特徴とする請求項１～３記載のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体及び該縮合体の製造方法に関する。α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体は、各種の合成樹脂の原料として、工業的に有用な化合物である。

【０００２】

【従来の技術】

α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体（２－ヒドロキシカルボン酸類縮合体）としては、例えばポリ乳酸やポリグリコール酸等が例示されるが、これらは一般的に、乳酸やグリコール酸といったα－ヒドロキシカルボン酸（２－ヒドロキシカルボン酸）からの脱水縮合反応によって得ることができる（例えば、特許文献１参照）。その場合、得られる縮合体の末端の形は一方が水酸基、他方がカルボキシル基となる。

【０００３】

しかし、α－ヒドロキシカルボン酸から脱水縮合によってα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体を製造する場合、高分子量化が難しいという問題があり、実際には分子量数千から数万の縮合体を製造した後、一旦熱分解によりラクチドやグリ

コリドといった環状エステルを製造し、その環状エステルを開環重合することにより、高分子量のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体が製造されている。

【０００４】

また、乳酸メチルや乳酸ブチルのようなヒドロキシカルボン酸エステルを原料とし、脱アルコール縮合反応によりα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体を製造することも知られているが、その場合得られる縮合体の末端の形は一方が水酸基、他方がメチルエステル基やブチルエステル基等のエステル基となる（例えば、特許文献２参照）。これらの縮合体もα－ヒドロキシカルボン酸から誘導された縮合体と同様、高分子量化が困難で、煩雑な工程を経て製造されている。

【０００５】

また、α－ヒドロキシカルボン酸エステルを工業的に安価に製造する方法は知られておらず、入手が困難である。

【０００６】

【特許文献１】

特開平７－１０２０４４号（特許請求の範囲）

【特許文献２】

特開平７－１７３２６４号（特許請求の範囲）

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、両末端に水酸基を有する高分子量化の可能なα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体及びその安価な製造方法を提供するものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

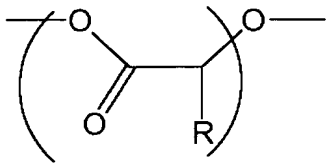
本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定のエステル基を有するα－ヒドロキシカルボン酸エステルから誘導されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体が両末端に水酸基を有すること、またその製造法が工業的に効率がよいことを見いだして、本発明を完成させるに至った。

【０００９】

即ち本発明は一般式（１）

【００１０】

【化９】



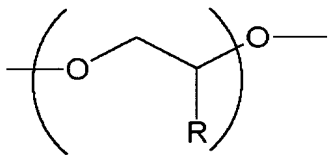
・・・（１）

【００１１】

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合部分と、一般式（２）

【００１２】

【化１０】



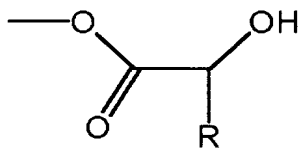
・・・（２）

【００１３】

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表される１，２－アルカンジオール鎖を含むα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体であって、両末端が一般式（３）

【００１４】

【化１１】



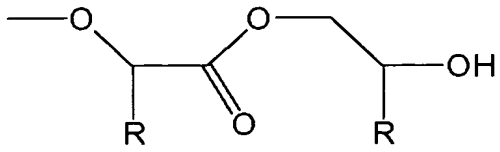
・・・（３）

【００１５】

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）または一般式（４）

【００１６】

【化１２】



・・・(4)

【００１７】

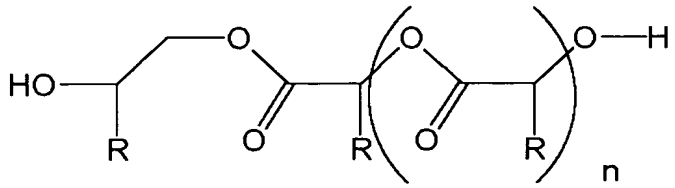
（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体である。

【００１８】

また本発明は一般式（５）

【００１９】

【化１３】



・・・(5)

【００２０】

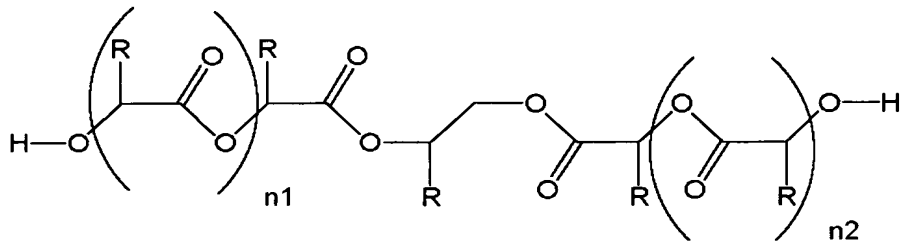
（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。ｎは１～２００の範囲である。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体である。

【００２１】

さらに本発明は一般式（６）

【００２２】

【化１４】



・・・(6)

【００２３】

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。ｎ１、ｎ２はいず

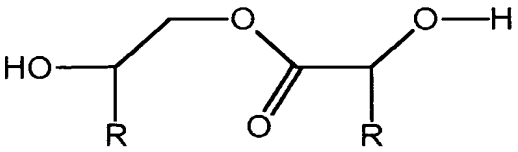
れも１以上であり、ｎ１＋ｎ２は２～２００の範囲である。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体である。

【００２４】

また本発明は一般式（７）

【００２５】

【化１５】



・・・(7)

【００２６】

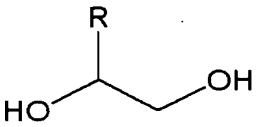
（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させることを特徴とするα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の製造方法に関する。

【００２７】

さらに本発明は一般式（８）

【００２８】

【化１６】



・・・(8)

【００２９】

（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）で表される１，２－アルカンジオールを触媒存在下、分子状酸素で酸化し、α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを製造する工程（ａ）、得られた反応液から生成した水や未反応１，２－アルカンジオールを分離回収する工程（ｂ）、得られたα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させる工程（ｃ）を含むことを特徴とするα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の製造方法に関する。

【００３０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体および該縮合体の製造方法について詳細に説明する。

【００３１】

本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の構成単位を表す一般式（１）において、Ｒは水素または炭素数１～５のアルキル基を表す。またＲは分子内で異なっていてもよい。例えばＲが水素の場合、α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体はグリコール酸類縮合体であり、Ｒがメチル基の場合は乳酸類縮合体である。また同様に一般式（２）において、Ｒは水素または炭素数１～５のアルキル基を表す。またＲは分子内で異なっていてもよい。Ｒが水素の場合、一般式（２）はエチレングリコール鎖であり、Ｒがメチル基の場合はプロピレングリコール鎖である。本発明は、上記一般式（１）及び（２）の構成単位を含み、両末端が上記一般式（３）または（４）を有するα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体である。従って、本縮合体は両末端に水酸基を有していることになる。

【００３２】

また本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体は、上記一般式（１）及び（２）の構成単位以外の成分を含んでいてもよく、他の成分との共重合体であってもよい。共重合成分としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸等のジカルボン酸や、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のジオールが挙げられる。

【００３３】

本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体に占める、一般式（１）で示される構成単位の割合が、７０質量％以上が好ましく、８０質量％以上がより好ましく、９０質量％以上がさらに好ましい。

【００３４】

本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体はα－ヒドロキシカルボン酸類縮合部分と１，２－アルカンジオール鎖を有しているため、その主鎖において炭素

原子が２個結合したユニットを多く含むため、結晶性に富み高密度な縮合体を製造することができる。

【００３５】

また本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体をより具体的に例示すると、一般式（５）で表されるような、α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の末端が、１，２－アルカンジオールエステルとなっているものが挙げられる。（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。またＲは分子内で異なっていてもよい。ｎは２～２００の範囲である。）

また、一般式（６）で表されるような１，２－アルカンジオールの両末端にα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体が結合しているものも挙げられる。（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。またＲは分子内で異なっていてもよい。ｎ１、ｎ２はいずれも１以上であり、ｎ１＋ｎ２は２～２００の範囲である。）

これらのα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体は両末端に水酸基を有していることにより、鎖延長剤を作用させることにより、容易に高分子量化をはかることができる。高分子量化には一般的な鎖延長剤を用いることができる。鎖延長剤としては例えば、多価酸無水物、多価カルボン酸、多価エステル、多価イソシアネート、多官能オキサゾリン化合物、多官能アジリジン化合物、カーボネート化合物、エポキシ化合物、シランカップリング剤、リン酸エステル、亜リン酸エステル、アルキル亜鉛、アルキルアルミニウム等が挙げられる。

【００３６】

Ａ　α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体製造方法

本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合物は、一般式（７）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステル（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）を脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させることによって製造することができる。

【００３７】

一般式（７）において例えばＲが水素の場合、一般式（７）はグリコール酸２－ヒドロキシエチルであり、副生する１，２－アルカンジオールはエチレングリ

コールである。Ｒがメチル基の場合一般式（７）は乳酸２－ヒドロキシプロピルであり、副生する１，２－アルカンジオールは１，２－プロパンジオールである。

【００３８】

本反応においては、一般式（７）におけるＲが異なる、複数のα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを原料に用いてもよい。

【００３９】

一般式（７）のα－ヒドロキシカルボン酸エステルのヒドロキシカルボン酸部分の水酸基はα位に存在するため、反応の際に分子内脱水等の副反応が起こらず、分子間縮合反応が優先して起こり、高収率で縮合体を得ることができる。

【００４０】

反応温度は、７０～２４０℃であり、好ましくは９０～２３０℃であり、より好ましくは１１０～２２０℃である。反応温度が低すぎると反応速度が遅すぎて生産効率が悪くなり、反応温度が高すぎると、生成物の重質化が起こったり、着色の原因となる。しかし、反応初期に反応温度が高すぎると、α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルが留出してしまい、収率が低下する場合があるので、そのときは、反応温度を段階的に上げてもよい。

【００４１】

本反応には、触媒の使用は必須ではないが、反応速度を速めるために触媒を使用しても良い。触媒としては例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ヘテロポリ酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、グリコール酸、酸性イオン交換樹脂、ゼオライト、粘土等の酸性触媒、塩化第１スズ、塩化第二スズ、酸化ジブチルスズ、酸化第一スズ、酸化第二スズ、オクタン酸第一スズ等のスズ系触媒、チタンテトライソプロポキシド、四塩化チタン等のチタン系触媒、三酸化アンチモン、酸化鉛、酸化亜鉛、酸化アルミニウム等の金属酸化物系触媒等が挙げられる。これらの触媒は、単独であるいは複数組み合わせて使用することができる。

【００４２】

本反応は平衡反応であることを見出し、副生する１，２－アルカンジオールを系外へ除去することにより、平衡を移動させ効率的に反応が進行することが判明

した。

【００４３】

反応初期には、副生する１，２－アルカンジオールと共に、α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルが留出する場合がある。その場合は、反応器に蒸留塔を接続し還流をかけることにより、１，２－アルカンジオールとα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを分離し、高純度の１，２－アルカンジオールを抜き出すことで、α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体を収率よく製造することができる。

【００４４】

副生する１，２－アルカンジオールは沸点が高いため、効率的に除去するために、系を減圧にすることが好ましい。圧力は０．０８ＭＰａ以下が好ましく、０．０６ＭＰａ以下がより好ましい。また窒素やヘリウムのような不活性ガスを導入し、１，２－アルカンジオールを同伴させて除去してもよい。

【００４５】

留出させた１，２－アルカンジオールは、後述するα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの製造工程で再利用することができる。またその際１，２－アルカンジオール中に留出したα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを含んでいてもよい。

【００４６】

Ｂ　α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの製造方法

本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の原料となるα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの製造方法は特に限定されない。例えば、１，２－アルカンジオールの酸化的エステル化反応により製造してもよいし、α－ヒドロキシカルボン酸と１，２－アルカンジオールのエステル化反応により製造してもよい。しかし、総合的な製造コスト等を鑑みると、１，２－アルカンジオールの酸化的エステル化反応により製造することが好ましい。以下、１，２－アルカンジオールの酸化的エステル化反応によるα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの製造方法について詳細に説明する。

【００４７】

Ｂ－１　原料

本反応の原料は一般式（８）で表される１，２－アルカンジオールである。（式中Ｒは水素あるいは炭素数１～５のアルキル基を表す。）具体的には、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，２－ヘプタンジオールである。例えば原料としてエチレングリコールを用いた場合、生成物はグリコール酸２－ヒドロキシエチルであり、１，２－プロパンジオールを用いた場合、生成物は乳酸２－ヒドロキシプロピルである。例示の中でもエチレングリコール、１．２－プロパンジオールが好ましく、エチレングリコールがより好ましい。

【００４８】

Ｂ－２　触媒

上記反応は、触媒の存在下で実施してもよい。上記反応で触媒を用いる場合の触媒の種類は、特に限定されるものではないが、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒を用いるのが好ましい。

【００４９】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金等を例示することができ、これらの中でも、金、パラジウム、ルテニウム等がより好ましく、特に金が好ましい。

【００５０】

本反応で用いることができる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に貴金属以外にも、周期表（「化学分析便覧改訂5版」丸善（2001年））の第４周期から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族及び６Ｂ族並びに第４周期の８族からなる群より選択される少なくとも１種の元素（以下、これらの元素を「第二元素」ということがある。）を含む触媒が挙げられる。第二元素の具体例としては、例えばZn、Cd、Hg等の２Ｂ族；Ga、In、Tl等の３Ｂ族；Ge、Se、Pb等の４Ｂ族；As、Sb、Bi等の５Ｂ族；Se、Te、Po等の６Ｂ族；Fe、Co、Ni等の８族等を例示することができる。

【００５１】

本反応で触媒を用いる場合には、例えば金からなる微粒子及び／又は周期表第４から第６周期の２Ｂ族、３Ｂ族、４Ｂ族、５Ｂ族、６Ｂ族及び第４周期の８族の少なくとも１種の第二元素と金からなる微粒子が担体状に担持されている触媒を好適に用いることができる。

【００５２】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでいてもよく、２種以上を含んでいてもよい。２種以上の貴金属を含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【００５３】

また活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していてもよい。

【００５４】

活性成分である金属微粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常１０ｎｍ以下程度、好ましくは６ｎｍ以下程度、より好ましくは５ｎｍ以下程度、特に好ましくは１～５ｎｍ程度である。

【００５５】

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することもできる。また公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ＺＳＭ－５、ベータ等）、メソポーラスシリケート（ＭＣＭ－４１等）等の無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【００５６】

上記触媒の製造方法は、上記のような担持体が得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも１種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート塩等のいずれであってもよ

い。

【００５７】

具体的には、例えば金微粒子を担持する場合は、金微粒子を担体上に固定化できる方法であれば特に限定されない。担持方法自体は、例えば共沈法、析出沈澱法、含浸法、気相蒸着法等の公知の方法を利用できるが、共沈法、析出沈澱法等を好適に使用でき、特に析出沈澱法が好ましい。析出沈澱法により触媒を製造する場合、例えば金を含む水溶性化合物の水溶液と無機酸化物担体を混合した後、回収された固形分を焼成することによって触媒を得ることができる。

【００５８】

Ｂ－３　酸化的エステル化反応

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであってもよいが、液相反応が好ましい。酸素としては分子状酸素を用いるのが好ましい。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていてもよい。また空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。酸素含有ガスは液中に供給してもよいし、気相部に供給してもよい。

【００５９】

反応形態としては連続式、回分式、半回分式のいずれであってもよく、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料と共に一括して仕込めばよい。また反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料と共に触媒を連続的に供給すればよい。触媒は固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であってもよい。

【００６０】

触媒を用いる場合の使用量は、原料である１，２－アルカンジオールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すればよいが、通常１，２－アルカンジオール１モルに対して１～１００ｇ程度、好ましくは２～６０ｇ程度である。

【００６１】

反応時間は特に限定されるのもではなく、設定した条件により異なるが、通常

は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として０．５～５０時間程度、好ましくは１～２０時間程度とすればよい。

【００６２】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料である１，２－アルカンジオールの種類、触媒の種類等によって適宜決定すればよい。反応温度は通常５０～２００℃程度、好ましくは７０～１８０℃程度とすればよい。この範囲内の温度に設定することにより、一層効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであってもよいが、通常は０．０５～１０ＭＰａ（ゲージ圧）程度、特に０．１～５ＭＰａ程度の範囲が好適である。

【００６３】

Ｂ－４　精製方法

上記反応により得られたα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルは、そのまま縮合体の製造に用いてもよいし、精製して用いてもよい。精製は蒸留、抽出等の公知の方法で実施することができる。

【００６４】

上記反応液には、生成したエステルよりも沸点の低い、生成水や未反応１，２－アルカンジオールが含まれているため、これらの軽沸点成分を蒸留により留去し、残った塔底液を縮合反応の原料としてもよい。留去した未反応１，２－アルカンジオールは反応に再利用してもよい。連続的に蒸留を行う際には、塔頂から水を、サイドカットにより１，２－アルカンジオールを、塔底からα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを抜き出すと、効率よく蒸留できる。

【００６５】

また生成したα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルをさらに精製したいときは、上記のように軽沸点成分を留去した後、さらに塔頂からα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを留出させてもよい。その際には、減圧条件下で蒸留することが好ましい。α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを加熱すると、オリゴマー化が進行し、１，２－アルカンジオールが副生する。そのため、留出したα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルに１，２－アルカンジオールが混入したり、α－ヒドロキシカ

ルボン酸ヒドロキシアルキルエステルの精製収率が低下する恐れがある。減圧下で蒸留塔内温度を低下させることで、オリゴマー化を抑制することができる。圧力は０．０８ＭＰａ以下が好ましい。

【００６６】

上記のように、１，２－アルカンジオールを出発原料に、本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体を効率的に製造することは、１，２－アルカンジオールを触媒存在下、分子状酸素で酸化し、α－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを製造する工程（ａ）、得られた反応液から生成した水や未反応１，２－アルカンジオールを分離回収する工程（ｂ）、得られたα－ヒドロキシカルボン酸ヒドロキシアルキルエステルを脱１，２－アルカンジオール反応により縮合させる工程（ｃ）を組み合わせることによって達成できる。

【００６７】

【実施例】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。また、物性等の測定方法を以下に示す。

【００６８】

（１）融点

セイコー製ＤＳＣ２０００（示差走査熱量計）を用い、アルミパンに試料１０ｍｇを入れ、２０℃から１０℃／ｍｉｎで３００℃まで昇温し、吸熱ピークの温度を融点とした。

【００６９】

（２）重量平均分子量

東ソー製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いた。溶離液としてヘキサフルオロイソプロパノールを、カラムはＳＨＯＤＥＸ製ＨＦＩＰ－ＬＧ＋ＨＦＩＰ－８０６Ｍ×２本を用いた。検量線は分子量既知のポリメタクリル酸メチルを用いて作成した。

【００７０】

参考例（Au／Ti02－Si02触媒調製）

共沈法により調製されたTi02－Si02（モル比Ti02／Si02＝５／９５　、焼成温度

６００℃、５０～２５０メッシュ）を担体として用いた。

【００７１】

濃度２０ｍｍｏｌ／Ｌのテトラクロロ金酸４０Ｌを６５～７５℃の範囲で０．５Ｎ水酸化ナトリウム溶液を用いてｐＨ７に調節した。この水溶液に上記Ti02－Si02担体１ｋｇを攪拌下に投入し、温度６５～７０℃に保ちながら１時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄み液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水２０Ｌを加えて室温で５分間攪拌した後、上澄み液を除去するという洗浄工程を３回繰り返した。最後に濾過により得られた金固定化物を、１１０℃で８時間乾燥し、さらに空気中４００℃で３時間焼成することにより、Ti02－Si02担体上に金が担持された触媒（Au／Ti02－Si02）を得た。

【００７２】

この触媒における金の担体に対する担持量は５．４質量％であった。また、金粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て６ｎｍ以下の粒径で高分散しており、２～３ｎｍ付近に極大を持つ狭い粒子径分布を持ち、平均粒子径は６ｎｍ以下であった。

【００７３】

実施例１

参考例で得られたAu／Ti02-Si02触媒を用いて、グリコール酸２－ヒドロキシエチルの合成を行った。回転式攪拌機及びコンデンサを備えた５００ｍＬのオートクレーブに、エチレングリコール２４６．３ｇ及び参考例の触媒８．１４ｇを仕込み、窒素で０．７ＭＰａまで加圧した。その後内温を１１０℃まで昇温し、圧力が２ＭＰａになるように調整した。圧力を２ＭＰａに保ったまま、空気を液中に吹き込み、１１０℃で９時間反応を行った。コンデンサ出口の抜き出しガス中の酸素濃度が５容量％以下になるように、空気の供給速度を調整した。

【００７４】

反応終了後、冷却して反応液を抜き出し、触媒を濾過した後反応液をガスクロマトグラフィー及び液クロマトグラフィーで分析した。反応液中にはグリコール酸２－ヒドロキシエチル６６．０ｇ、グリコール酸７．５ｇ、エチレングリコール１６６．１ｇが含まれていた。従ってエチレングリコールの転化率は３２．５

モル％、エチレングリコール基準のグリコール酸２－ヒドロキシエチル収率は２７．７モル％であった。

【００７５】

次に２０段のガラス製オルダーショウ式蒸留塔を用いて、減圧下、バッチ式で上記反応液の蒸留を行った。塔底に上記反応液を仕込み、反応液に含まれる軽沸点成分である水、エチレングリコールを塔頂から留去し、濃縮されたグリコール酸２－ヒドロキシエチルを含む塔底液を得た。塔底液中には、グリコール酸２－ヒドロキシエチル９１．５質量％、グリコール酸３．２質量％、エチレングリコール４．２質量％が含まれていた。

【００７６】

上記塔底液１５０ｇを、撹拌翼と留出ラインを有する３００ｍｌのセパラブルフラスコに入れ、触媒として塩化スズ（IV）５水和物０．１１ｇを加えて、縮合体の合成を行った。オイルバスで２００℃まで昇温し、副生するエチレングリコールを留去した。反応の進行に伴い、圧力を徐々に低下させかつ窒素を反応器内に導入し、エチレングリコールの留去を促進させた。反応開始から１５時間後に反応を終了した。冷却後、褐色の固体が得られた。

【００７７】

得られた固体の融点は１８２℃、重量平均分子量は１０８００であった。

【００７８】

実施例２

実施例１の蒸留において、軽沸点成分である水、エチレングリコールを塔頂から留去した後さらに蒸留を続け、塔頂からグリコール酸２－ヒドロキシエチルを含む留分を得た。塔頂圧力３４７Ｐａ、塔頂温度１３３～１３４℃の留分を取得した。該留分をガスクロマトグラフィー及びカールフィッシャー水分計にて分析したところ、グリコール酸２－ヒドロキシエチル９５．１質量％、エチレングリコール４．４質量％、水０．４質量％が含まれていた。

【００７９】

上記留分１５０ｇを、撹拌翼と留出ラインを有する３００ｍｌのセパラブルフラスコに入れ、触媒として酸化ジブチルスズ７８ｍｇを加えて、縮合体の合成を

行った。オイルバスで１８０℃まで昇温し、副生するエチレングリコールを留去した。反応の進行に伴い、圧力を徐々に低下させた。反応開始から１３時間後に反応を終了した。その時の圧力は６６７Ｐａであった。冷却後、薄褐色の固体が得られた。

得られた固体を分析したところ、融点１７８℃、重量平均分子量６７００であった。

【００８０】

また図１に示すＦＴ－ＩＲスペクトルによると、以下のような吸収が認められた。１１００ｃｍ$^{-1}$付近：アルコール性水酸基のＣ－Ｏ伸縮振動、１２００ｃｍ$^{-1}$付近：エステル基のＣ－Ｏ伸縮振動、１４２０ｃｍ$^{-1}$付近：Ｏ－Ｈ変角振動、１７４０ｃｍ$^{-1}$付近：エステルＣ＝Ｏ伸縮振動、３３００ｃｍ$^{-1}$付近：Ｏ－Ｈ伸縮振動。

【００８１】

また図２に示す^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルによると、以下のような化学シフトが観察された。４～４．４ｐｐｍ：末端水酸基に結合したメチレン基４．７～４．９ｐｐｍ：縮合したグリコール酸のメチレン基、５．２～５．６ｐｐｍに末端水酸基。

【００８２】

【発明の効果】

本発明によれば、両末端に水酸基を有する新規なα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体をが提供される。また１，２－アルカンジオールを原料とし効率的に該α－ヒドロキシカルボン酸類縮合体を製造することができる。

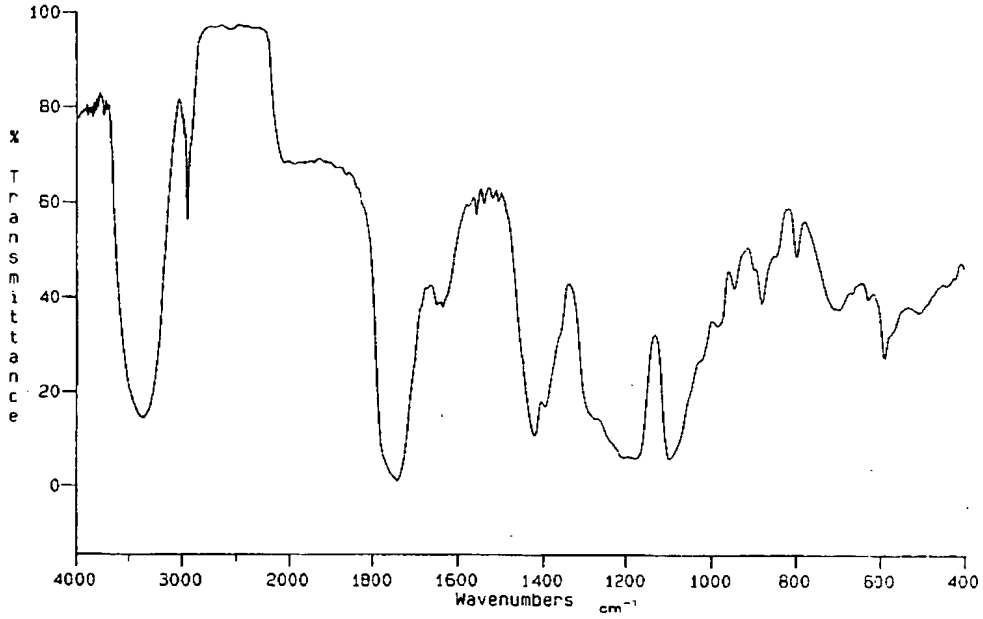
【図面の簡単な説明】

【図１】実施例２で得られた本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体のＦＴ－ＩＲチャートである。

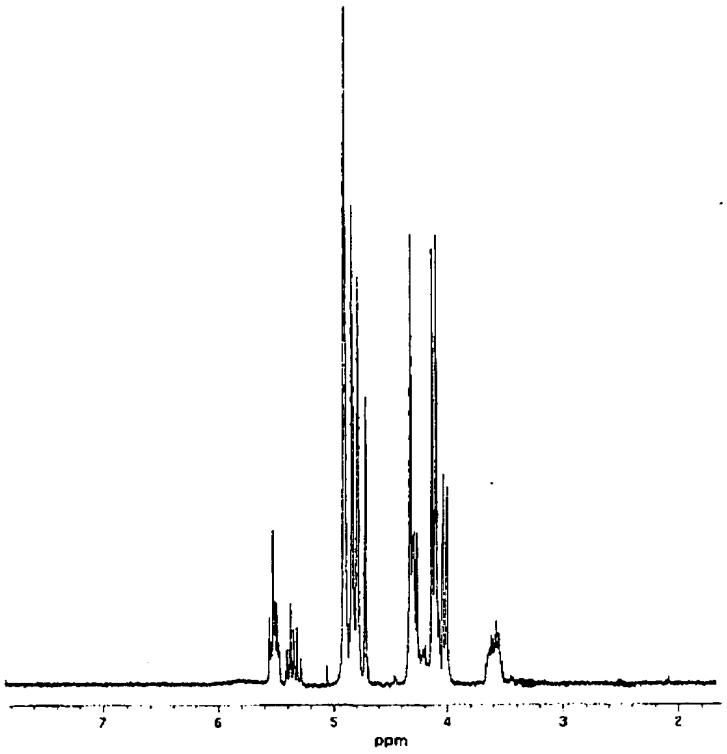
【図２】実施例２で得られた本発明のα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャートである。

【書類名】　図面

【図１】


100
80
60
40
20
0
% Transmittance
4000
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
Wavenumbers
cm⁻¹

【図２】



【書類名】　要約書

【要約】

【課題】両末端に水酸基を有する新規なα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体および該縮合体の製造方法を提供する。

【解決手段】一般式（１）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合部分と、一般式（２）で表される１，２－アルカンジオール鎖を含むα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体であって、両末端が一般式（３）または一般式（４）で表されるα－ヒドロキシカルボン酸類縮合体。

【選択図】　なし

特願２００３－１５８８０９

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００４６２８］

１．変更年月日　　２０００年１２月　６日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
氏　名　　株式会社日本触媒